

Bibliographic Information

Magnetite particles with temperature stability and good dispersibility for use as pigments.
Meisen, Ulrich. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (1998), 6 pp. CODEN: GWXXBX DE 19702431 A1 19980730 Patent written in German. Application: DE 97-19702431 19970124. CAN 129:163524 AN 1998:498280 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
DE 19702431	A1	19980730	DE
1997-19702431	19970124		
DE 19702431	C2	20000120	

Priority Application

DE 1997-19702431 19970124

Abstract

The magnetite particles have brightness L^* 50-60 CIELAB, color a^* -0.5 to 1.5 CIELAB, color b^* -3.0 to -7.0 CIELAB, sphericity 0.8-1.0, Si content 0.05-2.0 wt.% (Fe₃O₄ basis), coercivity 30-70 Oe, particle size 0.1-1.0 μ m, S content 0.05-1.1 wt.% (as SO₃), Mn content 0.05-0.5 wt.%, water-sol. component content <0.2 wt.% and pH 4.0-8.5. The particles are formed in aq. alk. soln. (NaOH) by mixing a silicate (Na silicate) and a ferrous salt (FeSO₄) under heating (50-100°C) under inert gas (N₂) atm., followed by treating with an oxidizing gas (air) and filtering. The particles are washed, dried and ground.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2014 (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 197 02 431 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 02 431.9
㉔ Anmeldetag: 24. 1. 97
㉕ Offenlegungstag: 30. 7. 98

㉙ Int. Cl.⁶:
C 01 G 49/08
C 09 C 1/24
H 01 F 1/11
C 08 K 3/34
C 09 D 1/00
G 03 G 9/083
// C04B 14/36

DE 197 02 431 A 1

㉚ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉛ Erfinder:
Meisen, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 47829 Krefeld, DE

㉞ Entgegenhaltungen:
US 49 92 191

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ㉟ Magnetitteilchen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung
㊱ Die Erfindung betrifft Magnetitteilchen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

DE 197 02 431 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Magnetitteilchen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

Teilchenförmige Magnetite, die durch ein Fällverfahren aus wäßrigen Lösungen hergestellt werden, sind seit langem bekannt. In US 802 928 wird bereits die Herstellung von Magnetit durch Fällung von Eisen-II-sulfat mit einer alkalischen Komponente und anschließender Oxidation mit Luft beschrieben. In zahlreichen weiteren, nachfolgenden Druckschriften wird ebenfalls die Herstellung von Magnetiten nach dem Fällungsverfahren beschrieben.

Die Herstellung von Magnetiten nach dem Fällungsverfahren unter Zusatz von Silicium wird in JP 51 044 298 beschrieben. Reine Fällungsmagnetite ohne Zusatz von Fremdelementen können nach DE-A 3 209 469 diskontinuierlich oder nach DE-A 2 618 058 kontinuierlich hergestellt werden. Normalerweise wird FeSO_4 als Eisen-II-salz eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich zur Herstellung eines Magnetits nach dem Fällungsverfahren jegliches lösliche Eisen-II-salz einzusetzen. Insbesondere kommt hier der Einsatz von FeCl_2 , wie in DE-A 3 004 718 beschrieben, in Frage. Der Einsatz von FeSO_4 oder FeCl_2 hat den Vorteil, daß beide Stoffe in großen Mengen sehr preiswert als Abfallstoffe von der eisenverarbeitenden Industrie bezogen werden können. Als Fällungsmittel kommt neben dem am häufigsten eingesetzten Natriumhydroxid auch CaO oder CaCO_3 (DE-A 3 004 718), Ammoniak (DE-A 2 460 493) oder Na_2CO_3 , MgC_2 oder MgO (EP-A 187 331) in Frage. Als Oxidationsmittel wird in der Regel Luft eingesetzt. Es werden jedoch auch Verfahren zur Oxidation mit Nitraten (DD 216 040 und DD 284 478) beschrieben.

Die Magnetite fanden zunächst zur Herstellung von Farben aller Art Anwendung. Der besondere Vorteil von Magnetiten gegenüber organischen Farbstoffen und Ruß liegt in ihrer sehr viel besseren Wetterbeständigkeit, so daß Farben mit Magnetit auch im Außenbereich angewendet werden können.

Weiterhin werden Fällungsmagnetite gern zur Einfärbung von Betonformteilen, wie z. B. Betonpflastersteinen oder Betondachsteinen eingesetzt.

Seit geraumer Zeit werden Magnetite auch in der Elektrophotografie zur Herstellung von Tonern verwendet. Zur Herstellung der Toner für Kopiergeräte mit Einkomponententönen werden bevorzugt Magnetite, die nach dem Fällungsverfahren hergestellt wurden, eingesetzt. Der hierfür eingesetzte magnetische Toner muß verschiedene Eigenschaften aufweisen. Mit fortschreitender Entwicklung und Verbesserung der Kopiergeräte und Drucker wurden die Anforderungen an den magnetischen Toner und folglich an den hierfür verwendeten Magnetit immer höher. Die neueste Drucker- generation erreicht eine Auflösung von mehr als 400 dpi (Punkte pro Zoll), was zur Entwicklung feinteiliger Toner mit sehr enger Teilchengrößenverteilung geführt hat. Dies hat zur Folge, daß die hierfür verwendeten Magnetite ebenfalls eine sehr enge Teilchengrößenverteilung aufweisen müssen. Weiterhin ist eine bestimmte Teilchengröße erforderlich, so daß eine homogene Verteilung der Magnetitteilchen im fertigen Toner gewährleistet ist. Die Magnetite selbst müssen einen ausreichend hohen elektrischen Widerstand haben, um das latente Bild während der elektrostatischen Übertragung zu stabilisieren. Weiterhin müssen Koerzitivkraft, Sättigungsmagnetisierung und vor allem die remanente Magnetisierung im richtigen Verhältnis zu den in der Maschine herrschenden Feldstärken sein.

Für die Anwendung in magnetischen Tonern ist die Herstellung Si-haltiger Magnetite besonders vorteilhaft. Diese haben ein anderes Ladungsverhalten als reine Magnetite und

weisen bei gleicher Teilchengröße eine höhere thermische Stabilität auf. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Teilchen wird in JP 61 034 070 beschrieben. Hierbei wird die Si-Komponente zum Eisen-II-sulfat gegeben, was allerdings zu Ausfällungen von Kieselsäure und damit zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Siliziums im Magnetitgitter führt. In US 4 992 191 wird ein Magnetit mit 0,1 bis 5,0 At% Si bezogen auf Fe beansprucht, der für die Herstellung von Tonern besonders geeignet sein soll.

Aufgabe war es, Magnetite für Toner sowie für Farben, Lacke, Kunststoffe, Beton und Papier, die die oben genannten Anforderungen erfüllen, also eine enge Teilchengrößenverteilung, gute Farbwerte, gute Dispergierbarkeit und gute Temperaturstabilität aufzuweisen, zur Verfügung zu stellen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Diese Aufgabe konnte mit den erfindungsgemäßen Magnetiten sowie dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden. Die erfindungsgemäßen Magnetite können nicht nur in magnetischen Tonern eingesetzt werden, sondern auch zur Einfärbung von Papier, Kunststoff, Lacken, Fasern und Beton und zum Einsatz in Farben verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind Magnetite mit einer Helligkeit L^* von 50,0 bis 60,0 CIELAB, einem Farbstich a^* von -0,5 bis 1,5 CIELAB, einem Farbstich b^* von -3,0 bis -7,0 CIELAB, einer Sphärizität von 0,80 bis 1,0, einem Si-Gehalt von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, gerechnet als Si, bezogen auf Fe_2O_3 , einer Koerzitivkraft von 30 bis 70 Oe, einer Teilchengröße von 0,1 bis 1,0 μm , einem Schwefel-Gehalt von 0,05 bis 1,1 Gew.-%, bestimmt als SO_3 , einem Mangan-Gehalt von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, einem Gehalt an wasserlöslichen Anteilen von weniger als 0,2 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,0 bis 8,5.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Magnetits gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung unter Schutzgas vorgelegt wird
- b) eine Silikatkomponente zugegeben wird,
- c) die unter b) erhaltene Mischung unter Rühren auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,
- d) eine Eisen-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge zugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,6 vorliegt, und wobei die Temperatur auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, gehalten wird,
- e) die unter d) erhaltene Suspension mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, bis ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol-% in der Eisenverbindung vorliegt,
- f) gegebenenfalls filtriert, der Rückstand gewaschen und getrocknet und gemahlen wird.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß

- f) nach der Oxidation unter e) erneut unter Schutzgas eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung zu der in c) erhaltenen Suspension in einer Menge gegeben wird, daß ein theoretisches Molverhältnis von unter d) eingesetztem Fe-II zu einem Äquivalent insgesamt eingesetzter, alkalischer Komponente von 0,40 bis 0,48, bevorzugt 0,45 bis 0,47, erhalten wird,
- g) eine Silikatkomponente zugefügt wird,
- h) die nach g) erhaltene Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,

i) eine Fe-II-Komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge dazugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-Komponente zu einer Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,60 erhalten wird,

j) mit einem Oxidationsmittel bis zu einem Fe-II-Gehalt in der Eisenverbindung von mehr als 65 mol-%, bezogen auf Eisengehalt, oxidiert wird.

Die Teilchengröße und Teilchenform der Magnetite kann durch den Fällungs-pH-Wert gesteuert werden. Bei hohen pH-Werten und entsprechend niedrigen Werten für das Verhältnis Fe-II/NaOH (kleiner als 0,47) erhält man Oktaeder. Diese Teilchen haben die relativ höchste Koerzitivkraft und Remanenz. Fällt man die Magnetite im Bereich des Fe-II/NaOH-Verhältnisses von mehr als 0,48, so erhält man zunehmend runde Teilchen, die sich durch sehr niedrige Remanenz auszeichnen. Weiterhin sind diese Teilchen generell, im Vergleich mit den bei anderen pH-Werten hergestellten Magnetiten, relativ feinteilig.

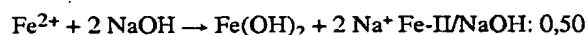
Als alkalische Komponente kann vorzugsweise ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetalloxid, ein Alkalimetallcarbonat, $MgCO_3$ oder Ammoniak eingesetzt werden. Als Silikatkomponente wird bevorzugt ein wasserlösliches Alkalimetallsilicat verwendet. Als Eisen-II-Komponente wird vorzugsweise ein wasserlösliches Fe-II-salz eingesetzt, besonders bevorzugt Eisensulfat oder Eisendichlorid. Es ist jedoch auch möglich andere wasserlösliche Fe-II-Verbindungen einzusetzen, insbesondere wenn diese zu vergleichbaren Preisen zur Verfügung stehen. Als Oxidationsmittel können vorzugsweise Luftsauerstoff; reiner Sauerstoff; H_2O_2 , Chlor, Alkalimetallchlorate (z. B. $NaOCl$, $NaClO_3$, $NaClO_4$) oder Nitrate eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen werden besonders bevorzugt Luftsauerstoff; reiner Sauerstoff; H_2O_2 oder Natriumnitrat eingesetzt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des erfindungsgemäßen Magnetits soll im folgenden näher beschrieben werden:

Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g NaOH pro Liter Wasser wird in einem diskontinuierlichen Rührkessel unter Rühren und Schutzgasdurchleitung vorgelegt. Zu dieser Natronlauge wird die festgelegte Menge an wäßriger Natriumsilicatlösung mit einem Gehalt von 125 g Si/l zugegeben. Diese Menge wird aus der ebenfalls berechneten Menge der Eisen-II-Komponente errechnet nach:

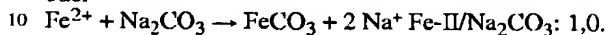
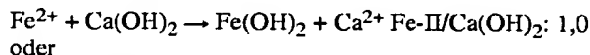
$$Si\text{-Menge} = Fe\text{-II-Menge} \cdot \text{Faktor.}$$

Der Faktor ist die angestrebte Si-Menge in mol-%, bezogen auf Fe. Soll beispielsweise ein Ansatz mit 50 mol Fe und 1,5 mol-% Si durchgeführt werden, so ist $50 \cdot 0,015$ mol Si = 0,75 mol Si = 0,168 l Natriumsilicatlösung mit 125 g/l Si einzusetzen. Anschließend wird auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, bevorzugt zwischen 60 und 90°C, aufgeheizt. Ist diese Temperatur erreicht, so wird mit der Dosierung der Fe-II-Komponente begonnen. Die Berechnung der Fe-II-Komponente erfolgt über das angestrebte Verhältnis NaOH/Fe-II. Wird beispielsweise ein NaOH/Fe-II-Verhältnis von 0,55 angestrebt und werden 100 mol NaOH vorgelegt, so müssen $100 \cdot 0,55 = 55$ mol Fe-II-Komponente zugegeben werden. Der Berechnung des Alkalimetallhydroxid/Fe-II-Verhältnisses liegt die Gleichung



zugrunde. Wird eine alkalische Komponente eingesetzt, die

in einem anderen stöchiometrischen Verhältnis mit der Fe-II-Komponente zu $Fe(OH)_2$ oder $FeCO_3$ reagiert, so ist das Verhältnis entsprechend zu verändern. Dieser Fall tritt z. B. bei der Verwendung von Carbonaten oder Erdalkalimetallhydroxiden oder -oxiden auf, so daß sich in diesen Fällen folgende Gleichung ergibt:



Die Dosierung der Fe-II-Komponente erfolgt vorzugsweise mit einer solchen Geschwindigkeit, daß kein Abfall der Temperatur auftritt. Nachdem die Zugabe der berechneten Menge der Fe-II-Komponente beendet ist, wird gegebenenfalls nochmals auf 50 bis 100°C aufgeheizt. In vielen Fällen sind die Temperatur unter c) und die Temperatur unter d) identisch, so daß ein nochmaliger Aufheischritt in d) nicht erforderlich ist. Ist die Temperatur erreicht, so wird die Schutzgasbegasung beendet und mit der Zugabe des Oxidationsmittels begonnen. Im Falle einer Luftbegasung wird Luft über eine Begasungsvorrichtung unterhalb des Rührers eingeleitet. Die pro Stunde zugeführte Luftmenge beträgt zwischen 0,5 und 15 l/h pro mol Fe-II. Bei Verwendung von $NaNO_3$ wird das Oxidationsmittel als wäßrige Lösung innerhalb von 5 bis 30 Minuten zugepumpt. Die hierbei erforderliche Menge berechnet sich nach:

$$NaNO_3 [\text{mol}] = Fe\text{-II} [\text{mol}] \cdot 0,67 \cdot 1/8.$$

Für 100 mol Fe-II sind demnach 8,375 mol $NaNO_3$ erforderlich. Die Berechnung der anderen Oxidationsmittel erfolgt entsprechend den Redoxäquivalenten der jeweiligen Oxidationsmittel. Es ist zu beachten, daß nur maximal 66,6% des Fe-II für die Herstellung von Magnetit oxidiert werden müssen.

Die Oxidation ist vorzugsweise beendet, wenn ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol-% erreicht ist. Dies kann durch Redoxtitration festgestellt werden.

Im Anschluß an diesen ersten Durchlauf (Schritte a) bis e)) kann sich ein weiterer Durchlauf anschließen. Eine alkalische Komponente wird unter Rühren und Schutzgasdurchleitung der Suspension aus e) zugegeben. Die erforderliche Menge alkalischer Komponente berechnet sich wie oben angegeben aus dem hier erforderlichen Fe-II/NaOH-Verhältnis. Wird in diesem Reaktionsschritt beispielsweise ein Fe-II/NaOH-Verhältnis von 0,45 angestrebt und betrug das Verhältnis Fe-II/NaOH im ersten Durchlauf 0,55, so sind bei 100 mol Fe-II noch weitere 40,4 mol NaOH zuzugeben. Anschließend wird die erforderliche Menge der Silikatkomponente zugefügt. Danach wird die Fe-II-Komponente in einer dem angestrebten Fe-II/NaOH-Verhältnis entsprechenden Menge zugefügt. Beträgt dieser angestrebte Wert des Fe-II/NaOH-Verhältnisses z. B. 0,525, so müssen dann noch 16,65 mol Fe-II zugegeben werden. Nach Zugabe dieser Menge an Fe-II-Komponente wird die Schutzgasdurchleitung abgestellt und erneut mit der Oxidation begonnen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Magnetite bzw. die erfindungsgemäßen Magnetite lassen sich besonders vorteilhaft für die Einfärbung von Beton, von Lacken, von Kunststoffen, von Papier und für den Einsatz in Dispersionsfarben verwenden.

Desweiteren sind sie für die Herstellung von Tonern, von Druckfarben und von Farbpasten für Tintenstrahldrucker, geeignet.

Die Messung der Eigenschaften der Magnetite erfolgt nach den nachfolgenden Methoden:

zeichnet, daß

- a1) nach der Oxidation unter e) erneut unter Schutzgas eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung zu der in c) erhaltenen Suspension in einer Menge gegeben wird, daß ein theoretisches Molverhältnis von unter d) eingesetztem Fe-II zu einem Äquivalent insgesamt eingesetzter, alkalischer Komponente von 0,40 bis 0,48, bevorzugt 0,45 bis 0,47, erhalten wird,
 - b1) eine Silikatkomponente zugefügt wird,
 - c1) die nach b1) erhaltene Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,
 - d1) eine Fe-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge dazugegeben wird, so daß ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,60 erhalten wird,
 - e1) mit einem Oxidationsmittel bis zu einem Fe-III-Gehalt in der Eisenverbindung von mehr als 65 mol-%, bezogen auf Eisengehalt, oxidiert wird,
 - f1) gegebenenfalls filtriert, der Rückstand gewaschen und getrocknet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalische Komponente Ammoniak, Alkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallhydroxide, Erdalkalimetalloxide oder Alkalimetallcarbonate eingesetzt werden.
 5. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Eisen-II-komponente Eisensulfat oder Eisendichlorid eingesetzt wird.
 6. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikatkomponente wasserlösliches Alkalimetallsilikat eingesetzt wird.
 7. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Luftsauerstoff, H₂O₂, Chlor, Alkalimetallchlorate oder Nitrat eingesetzt wird.
 8. Verwendung des Magnetits gemäß Anspruch 1 oder des nach einem der Ansprüche 2 bis 7 hergestellten Magnetits zur Einfärbung von Beton, von Lacken, von Kunststoffen oder von Papier und zum Einsatz in Dispersionsfarben.
 9. Verwendung des Magnetits gemäß Anspruch 1 oder des nach einem der Ansprüche 2 bis 7 hergestellten Magnetits in Druckfarben, in Farben für Tintenstrahldrucker oder zur Herstellung von Tonern.

50

55

60

65